

補助事業番号 2020M-124
補助事業名 2020年度 難燃性無機有機ハイブリッドLiイオン電池負極材料の研究開発
補助事業
補助事業者名 東京農工大学大学院 工学研究院 応用化学部門 前田和之

1 研究の概要

本事業では、申請者らが1,3,5-ベンゼントリホスホン酸(BTP)と種々の金属種を用いたMOF合成を検討する過程で見出した、緻密な構造を有する金属ホスホネート MBP-1 (MはMn、Co、Zn等の金属元素を表す)を、リチウムイオン電池(LIB)の負極活物質として用いて、その充放電特性を評価した。金属源を変化させた合成において、MBP-1は多くの2価金属種で同型構造として得られたが、より高い価数を持つバナジウムでも同型構造が得られた。これらの充放電特性評価と合わせて、構造評価を行った。

2 研究の目的と背景

LIBは、スマートフォン等の電子機器や電気自動車、航空機など輸送用機器に不可欠なデバイスである。PC、スマホから航空機に至るまでLIBの熱暴走による事故が近年大きな社会問題となっている中で、容量と安全性の両立が強く求められており、電極材料はその鍵を握る。そのため、LIBのさらなる大容量化とともに、その安全性、信頼性の向上が急務であり、現行LIBの電気化学的特性を損なわず、高い安定性を有する難燃性、難分解性の電極材料を開拓する必要がある。正極活物質としては現行のコバルト酸リチウム以外にも多様な材料が存在する一方で、現行の負極活物質としてグラファイト系以外に実用化されている材料としてはチタン酸リチウム(LTO)位しかない。LTOは可燃性のグラファイトを代替する安定性の高い材料であるが、低充放電容量(175 mAh/g)という欠点がある。優れた難燃剤であるリン系化合物に着目し、高い化学的安定性を有する無機有機ハイブリッドである金属ホスホネートをLIB負極活物質として用い、充放電特性を評価することが本研究の目的である。

3 研究内容 (URL: http://web.tuat.ac.jp/~k-maeda/2020JKA_KMaeda.pdf)

(1)異なる金属種を含むMBP-1の合成と電気化学的評価

①様々な金属種を含むMBP-1の合成

種々の金属塩とBTPから水熱合成法により合成したMBP-1の粉末X線回折(XRD)パターンを示す。

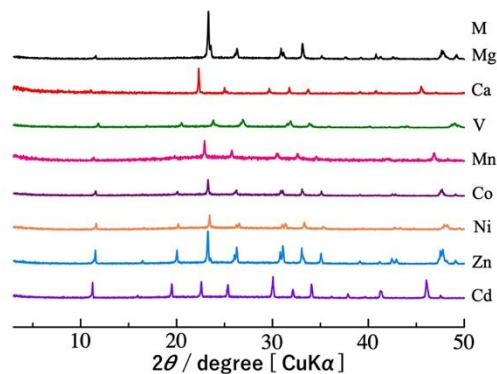


図1 種々の金属種で合成したMBP-1のXRDパターン

イオン半径や金属イオンの電子密度が異なるため、格子定数や回折強度に違いはあるものの、良好な結晶性の試料が得られた。これまで多くの2価金属イオンでMBP-1が合成できることがわかっていたが、一般に2価よりも高い価数を取るバナジウムでも同型構造が得られた。

②構造・組成評価

MBP-1について熱重量分析、赤外吸収スペクトル及びICP発光分析等により構造、組成評価を行った。さらに、これまで結晶構造が解析されていなかったVBP-1及びCdBP-1の構造についてあいちシンクロトロンにて高分解能粉末X線回折データを測定し、リートベルト法による構造精密化を行った。図2にVBP-1の結晶構造を示す。VBP-1でも同型構造が確認され、化学組成及びV-O結合距離からVが4価をとっていることが推定された。この構造では2価金属イオンの場合、 $[M^{II}_nH_{6-2n}[C_6H_3(PO_3)_3]]$ の骨格組成を基本とし、理想的には $n = 2$ となるところ、MnBP-1では金属(M^{II})サイトが一部欠損して $n = 1.7$ となっている。一方、VBP-1では金属サイトではなくBTP分子の1/3が欠損し、代わりにVに酸素が配位してV=O結合ができることで4価をとっても同型構造の形成が可能になっていると考えられる。

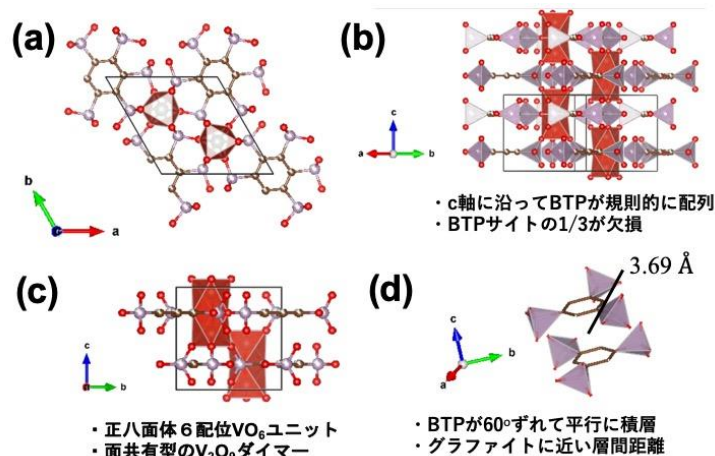


図2 VBP-1の結晶構造 (茶色六角形:ベンゼン環、赤色八面体:VO₆、紫色四面体:CPO₃)

③電極作成・充放電特性評価

得られたMBP-1を負極活物質とし、結着剤としてフッ化ポリビニリデン(PVDF)、導電助剤としてアセチレンブラック(AB)を重量比15:15:70で混合し、銅板上に塗布して電極(図3左上)を作成した。また、金属リチウムを対極とし、電解液として1 mol L⁻¹ LiPF₆/1:1炭酸エチル・炭酸ジメチル混合液

を用いて、図3右の構成でコインセル(図3左下)を作成した。

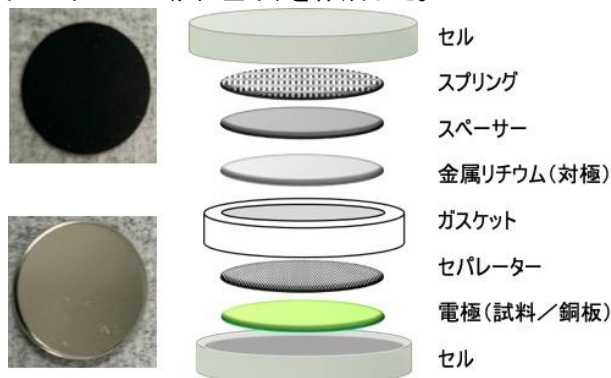


図3 作成した電極(左上)及びコインセル(左下)の写真とその構成(右)

これまで、MnBP-1について、310 mAh/g と比較的高い初期充放電容量を示し、安定な充放電サイクルが確認されている。これを一つの目安として、まずサイクリックボルタンメトリー(CV)により、初期充放電挙動を評価した(図4)。同型構造をとっているものの、金属種によって初期充放電容量(2サイクル目の充放電容量)が大きく異なり、アルカリ金属はほとんど容量を示さず、亜鉛でも低い値に留まった。一方で、バナジウムではマンガンに比べてもかなり高い404 mAh/gを示した。初期充放電容量がある程度高く、異なる特徴のCV曲線を示したVBP-1及びCdBP-1について定電流充放電によりサイクル特性を評価したところ、両者ともMnBP-1に比べかなり高い初期充放電容量を示した。(図5)。測定時間の有効活用のため10サイクル以上の評価は行っていないものの、初期容量からの容量低下がかなり大きい。この問題は、活物質の加熱等前処理条件の検討、結晶粒子径の制御、導電助剤の最適化、導電助剤との複合体作成方法等の改良等を検討することにより改善できると考えられる。

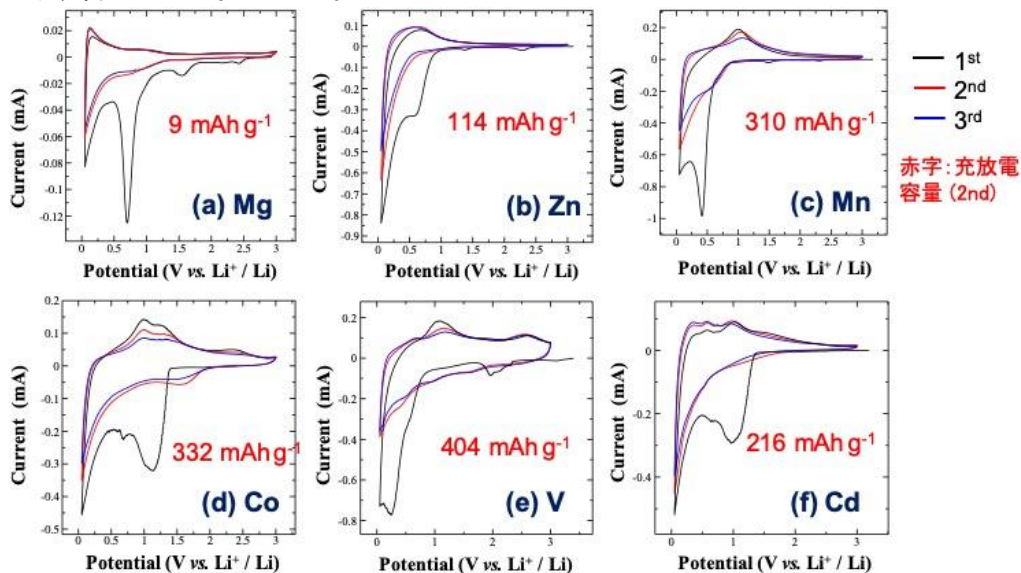


図4 MBP-1電極のCV曲線(対極:金属Li、掃引速度: 0.1 mVs⁻¹、作動電位: 0.05~3.0 V)

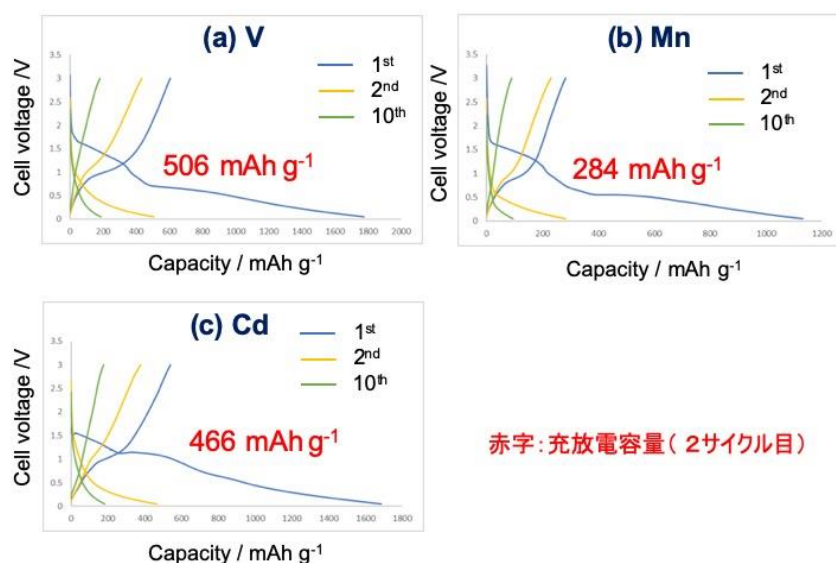


図5 定電流充放電によるMBP-1電極のサイクル特性評価

(2) MBP-1合成条件・電極作成方法の最適化

特に優れた充放電容量を示したVBP-1を中心に、金属源、原料比、水熱合成温度等を変化させ、MBP-1の合成条件の最適化を検討した。バナジウム源として、上記の試料作製にも用いられた五酸化バナジウムを使用した場合に最も結晶性の良好なVBP-1が得られた一方で、バナジリアセチルアセトネートを用いた場合にはVBP-1の微粒子化が生じていた。活物質の粒子径が小さいほど、Liイオンの拡散性に優れるのみならず、導電助剤のカーボン粒子との密着性を高めることでより高い導電性も期待できることから、電極作成条件を工夫することでより優れた充放電特性が得られる可能性がある。

2020年12月の時点では、上記の両試料について電極作成・特性評価を検討する予定であった。しかしながら、2021年1月～3月の緊急事態宣言の影響によりこれらの実験を実施する共同研究先に学生を派遣することができず、残念ながら電極作成・充放電特性の最適化については取り組むことができなかった。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究により、難燃性である無機有機ハイブリッド金属ホスホネートのLIB負極活物質としての可能性が見出され、特にVBP-1では高い充放電容量が得られた。しかしながら、充放電サイクルに伴う容量低下が著しく、さらにサイクル特性を向上させるためには、今回取り組むことができなかった電極作成・充放電特性の最適化検討が必要である。また、コストや長期安定性などクリアすべき課題が多いものの、次世代LIB電極材料の候補として難燃性無機有機ハイブリッド材料の可能性を示すことができた。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

申請者は、無機系材料、特に無機有機ハイブリッドを中心とする多孔性材料を中心とする研究

を行ってきた。今回の研究で軸になっている材料は、申請者のこれらの研究の中心課題である金属ホスホネートMOF材料開発の中で見出されたものであり、電気化学の専門家との共同研究により、大容量かつ安全性の高いLIBを実現しようとする研究へと展開することができた。また、無機化学及び無機材料化学を中心とする教歴を有するが、本研究の実現にもこうした経験が活かされている。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

本研究の成果として以下の通り1件の研究発表(口頭発表)を行った。

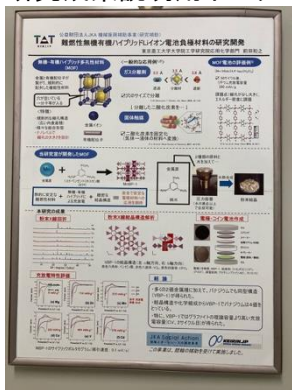
1) 山口循也、飯尾高佐、前田和之、齋藤守弘、「1,3,5-ベンゼントリホスホン酸を用いたバナジウムホスホネートの合成・構造及び電気化学特性」日本セラミックス協会2021年年会(オンライン開催、2021年3月25日)。

また、本研究の成果をまとめた論文投稿についても現在準備中である。

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

研究成果説明用ポスター(URL: http://web.tuat.ac.jp/~k-maeda/JKA_research_Poster.pdf)



(2) (1)以外で当事業において作成したもの
特になし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 東京農工大学(トウキョウノウコウダイガク)

住 所： 〒184-8588

東京都小金井市中町2-24-16

担 当 者： 准教授 前田和之(マエダカズユキ)

担 当 部 署： 大学院工学研究院応用化学部門

(ダイガクインコウガクケンキュウインオウヨウカガクブモン)

E - m a i l: k-maeda@cc.tuat.ac.jp

U R L: <http://web.tuat.ac.jp/~k-maeda/>